

# XP-002208119

AN - 1987-239809 [50]

A - [001] 014 03- 04- 05- 165 229 231 265 273 303 315 341 353 359 38- 431  
445 473 477 54& 58& 597 600 623 627 681 722

AP - JP19860005583 19860114; JP19860005583 19860114; [Based on J62163959 ]

CPY - OLYU

DC - A85 J04 L03 S03 U12

DR - 0982-U 5014-U

FS - CPI;EPI

IC - G01N27/30 ; G01N27/414

KS - 0033 0034 0036 0205 0229 0231 1306 2016 2020 2194 2198 2232 2285 2307  
2440 2493 2729 2743 3252 3279

MC - A08-M01D A11-B05 A11-C02B A12-E07C A12-E13 J04-C L04-E01A  
- S03-E03C U12-D02A

PA - (OLYU ) OLYMPUS OPTICAL CO LTD

PN - JP62163959 A 19870720 DW198734 007pp  
- JP7107528B B2 19951115 DW199550 G01N27/414 006pp

PR - JP19860005583 19860114

XA - C1987-101403

XIC - G01N-027/30 ; G01N-027/414

XP - N1987-179305

AB - J62163959 Field-effect semiconductor sensor comprises source and drain zones formed on surface of a semiconductor base, a gate-insulating film formed on the base, and a high-molecular film that response selectively to specified substance(s) to be analysed and is formed over this gate-insulating film.

- It is prep'd. by combining silane coupling agent having terminal, optically active gp(s) to the gate-insulating film, applying an uncured high-molecular material, and forming cured high-molecular film by light irradiation.
- Pref. optically active gps. comprising azide, ketene, ketone, ether or diazo gp.
- In an embodiment, over the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer a silane coupling agent (3-aminopropyltriethoxysilane), a silicone resin with dissolution of valinomycin (phonetic) and dioctyl phthalate and a crosslinking agent are applied successively. Then photocuring is effected by irradiation of mercury lamp.
- ADVANTAGE - Peeling of the high-molecular film can be prevented over a long period of time, resulting in prodn. of field-effect semiconductor sensors capable of maintaining good performance.(1/2)

AW - FET

AKW - FET

IW - MANUFACTURE FIELD EFFECT TYPE SEMICONDUCTOR SENSE HIGH MOLECULAR FILM  
RESPOND SPECIFIED SUBSTANCE FORMING GATE INSULATE FILM

IKW - MANUFACTURE FIELD EFFECT TYPE SEMICONDUCTOR SENSE HIGH MOLECULAR FILM  
RESPOND SPECIFIED SUBSTANCE FORMING GATE INSULATE FILM

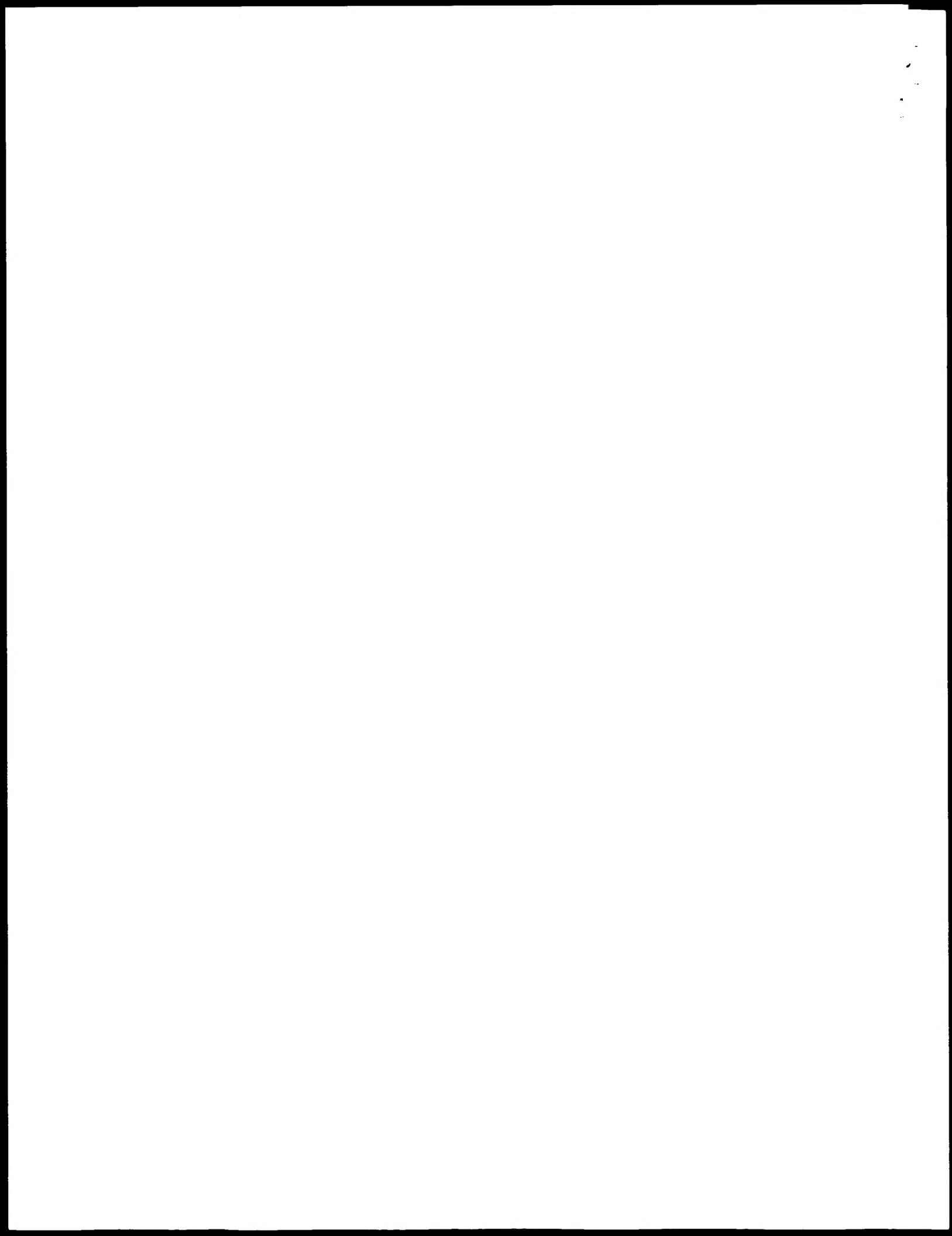
NC - 001

OPD - 1986-01-14

ORD - 1987-07-20

PAW - (OLYU ) OLYMPUS OPTICAL CO LTD

TI - Mfg. field effect type semiconductor sensor - which includes high mol.  
Ti - responding specified substance formed over gate insulating film



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62163959  
 PUBLICATION DATE : 20-07-87

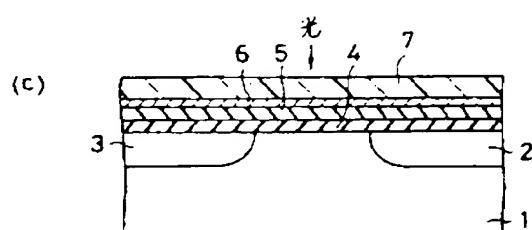
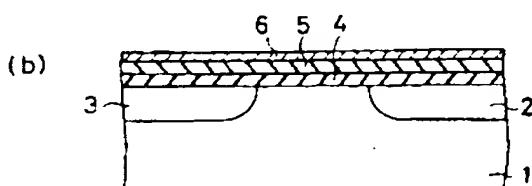
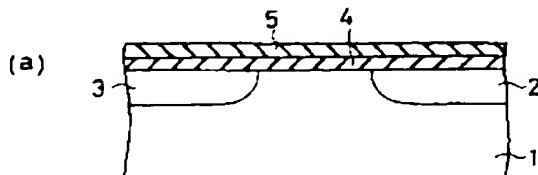
APPLICATION DATE : 14-01-86  
 APPLICATION NUMBER : 61005583

APPLICANT : OLYMPUS OPTICAL CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI FUKUKO;

INT.CL. : G01N 27/30

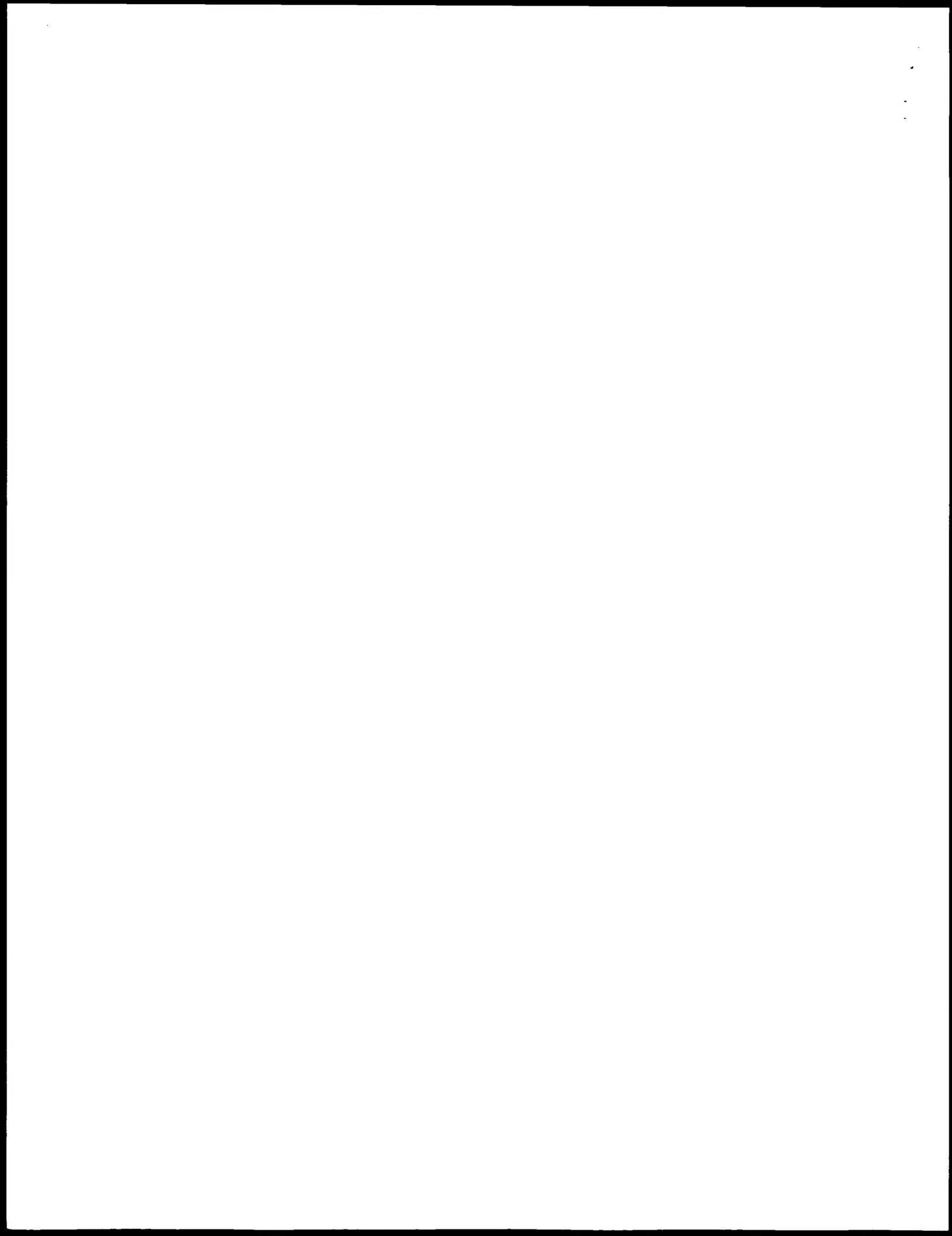
TITLE : PREPARATION OF ELECTRIC FIELD  
 EFFECT TYPE SEMICONDUCTIVE  
 SENSOR



**ABSTRACT :** PURPOSE: To make it possible to prevent delamination of a polymer film over a long period of time, by bonding a silane coupling agent having an optically active group at the terminal thereof.

**CONSTITUTION:** Source and drain regions 2, 3 are formed to the surface of a silicon substrate 1 and a gate insulating film wherein a  $\text{SiO}_2$  film 4 and a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film 5 are successively laminated is further formed thereon. Next, a silane coupling agent 6 having an optically active group at the terminal thereof is bonded to the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film 5 being the upper layer of the gate insulating film. Further, an uncured polymer material is applied and, thereafter, the optically active group is irradiated with light to form a highly reactive intermediate which is, in turn, reacted with the polymer material to form a cured polymer film 7.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-163959

⑫ Int.Cl.

G 01 N 27/30

識別記号

厅内整理番号

F-7363-2G

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑭ 発明の名称 電界効果型半導体センサの製造方法

⑮ 特願 昭61-5583

⑯ 出願 昭61(1986)1月14日

⑰ 発明者 長田 泰二 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑱ 発明者 小野 憲秋 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑲ 発明者 篠原 悅夫 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑳ 出願人 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

㉑ 代理人 弁理士 坪井 浩 外2名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

電界効果型半導体センサの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 半導体基板表面上に形成されたソース、ドレイン領域と、該基板上に形成されたゲート絶縁膜と、該ゲート絶縁膜上に形成され、特定の被測定物質にのみ選択的に感応する高分子膜とを有する電界効果型半導体センサを製造するにあたり、前記ゲート絶縁膜に、末端に光活性基を有するシランカップリング剤を結合させる工程と、未硬化の高分子材料を噴布する工程と、光照射することにより硬化した高分子膜を形成する工程とを具備したことを特徴とする電界効果型半導体センサの製造方法。

(2) ゲート絶縁膜にシランカップリング剤を結合させ、その末端官能基との反応により光活性基を導入することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電界効果型半導体センサの製造方法。

(3) エの末端に光活性基が導入されたシラン

カップリング剤を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電界効果型半導体センサの製造方法。

(4) 光活性基がアジド、ケテン、ケトン、エーテル又はジアゾ基からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電界効果型半導体センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電界効果型半導体センサの製造方法の改良に関する。

(従来の技術)

近年、特定の化学物質に応答する化学センサの重要性が認識されるようになってきている。このような化学センサとしては、従来、イオン選択性電極や開露電極が知られている。

イオン選択性電極はイオン選択性の両端に発生した電位によりイオン濃度を測定することを基本原理とするものである。このイオン選択性電極は、イオン選択性、電解液（内部液）、内部電極

を具備した構造を有する。

しかし、イオン選択性電極では、一般に電極インピーダンスが高く、小型化するほどこの傾向が大きくなる。また、内部液及び内部電極を欠くことができないため、最小化は極めて困難である。

また、開口電極は高分子膜に固定化された酵素によって起る特異の反応で消費されるか又は生成する物質を酸化還元的デバイスで測定して電気信号に変換することを基本原理とするものである。上述した電気化学的デバイスとしては、 $O_2$ 、 $H_2O_2$ 、 $CO_2$ 、 $NH_3$ 、 $H^+$ 、 $NH^+$ 等のガスやイオンにそれぞれ選択性的に感応する電極が用いられる。つまり、酵素電極は、酵素固定化膜を有し、ガスセンサ又はイオンセンサを内部電極とする構造を有している。

しかし、ガスセンサ、イオンセンサの多くは内部液、内部電極を有しているため、やはり熱度の面からも構造の面からも小型化は非常に困難である。

こうしたことから、近年、世界効果型トランジ

ゲート絶縁膜としては $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Si_3N_4$ 等の無機材料のうち1種類又は2種類以上を積層したものが用いられる。一般的には第2図に示す $SiO_2-Si_3N_4$ の組合せ又は $SiO_2-Si_3N_4-Ta_2O_5$ の組合せが採用されることが多い。これらのゲート絶縁膜は特に $H^+$ に感応するので、例えば第2図のISFETはそのまま $H^+$ イオンセンサとして使用することができ、約60mA/pHの感度を得ることができる。

そして、 $H^+$ 以外のイオンセンサ又は酵素センサとして使用するには、ゲート絶縁膜上に高分子膜からなるイオン感応膜又は高分子膜に酵素を固定化した酵素固定化膜を形成する。

#### (発明が解決しようとする問題点)

ところで、ゲート絶縁膜上に高分子膜を形成する場合、例えばディップ法が採用されている。このディップ法を用いた場合、当初はネルシスト応答に近い応答を示し、濃度と電位との線形な関係を示して良好な性能を有する。しかし、時間が経

過するとともに、膜がはがれる等して性能が劣化してしまう。これは無機材料であるゲート絶縁膜と有機材料である高分子膜との親和性が良好でないためである。

このISFETはBergveldによって初めて提案され(1970年)、その後、松尾、Janata等により精力的に研究が行なわれ、ゲート部表面にガラス膜やPVCのような高分子膜を形成したイオンセンサあるいはゲート部表面の高分子膜に酵素を固定化した酵素センサが提案されている。そして、現在ではイオンセンサ、酵素センサのみならず、広範囲に化学種のセンサとして応用されている。

第2図にISFETの断面図を示す。第2図において、シリコン基板1表面にはソース、ドレイン領域2、3が形成され、更に基板1上には例えば $SiO_2$ 膜4及び $Si_3N_4$ 膜5等のゲート絶縁膜が形成されている。

過するとともに、膜がはがれる等して性能が劣化してしまう。これは無機材料であるゲート絶縁膜と有機材料である高分子膜との親和性が良好でないためである。

そこで、ゲート絶縁膜表面に例えばシランカップリング剤を結合させて化学修飾し、高分子材料との親和性を向上させる研究が行なわれている。すなわち、シランカップリング剤は $Si$ を中心原子とし、この $Si$ に、 $CH_3O-$ や $C_2H_5O-$ 等のアルコキシ基3つと、末端にアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基、プロペニル基等を有するアルキル基、ポリエーテル等1つとが結合した構造を有する。そして、前者のアルコキシ基は無機材料であるゲート絶縁膜の表面の $-O$ 基、 $Si-O$ 基、 $Si-O-Si$ 基等と反応し、一方後者のアミノ基等の官能基は有機材料である高分子材料の末端官能基と反応するので、シランカップリング剤は無機材料及び有機材料の両方に親和性を有する。

したがって、こうしたシランカップリング剤を

用いれば、多種多様な官能基を有する高分子材料と反応させることができ、ゲート部に形成された高分子膜のはがれ等を防止して、長期間にわたって良好な性能を維持できる可能性がある。

しかし、ランカッピング剤を用いても高分子鎖のはがれを防止できる時間がそれほど長くならない場合があり、また反応性の高い官能基が存在せず、化学的に安定な高分子材料に対しては上記のような効果を期待することはできない。

本発明は上記問題点を解消するためになされたものであり、長期間にわたって高分子膜のはがれ等を防止することができ、良好な性能を維持することができる電界効果型半導体センサを製造し得る方法を提供することを目的とする。

### (問題点を解決するための手段及び作用)

本発明の電界効果型半導体センサの製造方法は、ゲート絶縁膜に、末端に光活性基を有するシリカ・ブリッジ網を結合させる工程と、未硬化の高分子材料を塗布する工程と、光照射することにより硬化した高分子網を形成する工程とを具備

とにより反応性の高い中間体を生成させ、この中間体と高分子材料とを反応させることにより、硬化した高分子膜<sup>7</sup>を形成する。

第1図(b)の工程で、ゲート絶縁間に光活性基を有するシランカップリング剤6を結合させるには、①通常のシランカップリング剤をゲート絶縁膜に結合させた後、その末端官能基を光活性基に変換するか、又は②予め光活性基が導入されたシランカップリング剤を使用する、といういずれかの手段が用いられる。

また、導入される光活性基としては、アシド、ケテン、ケトン、エーテル、ジアゾ基等を挙げることができる。

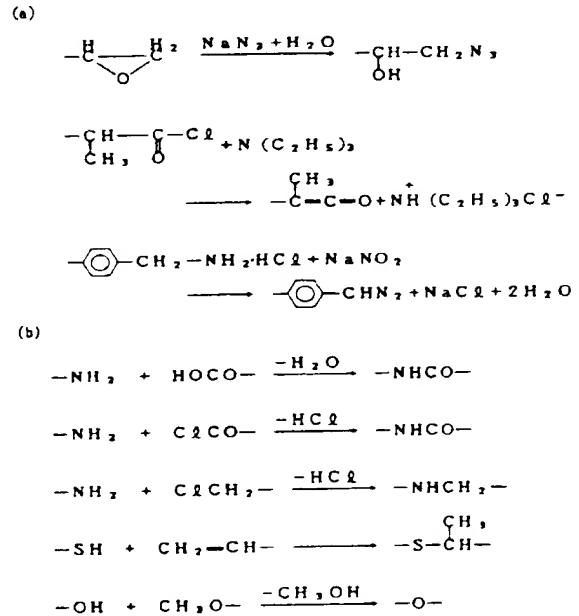
そして、上記①、②のいずれの場合でもシランカップリング剤の表面に光活性基を導入するには、以下のような(a)付加反応や脱離反応、又は(b)シランカップリング剤本体の官能基と熱活性基及び光活性基を有する化合物との反応が用いられる。

したことを特徴とするものである。

このような方法を用いれば、シランカップリング剤の末端に導入されている光活性基に光照射を行なうことによって生じる中間体は極めて反応性が高いので、従来よりもはるかに強い結合を形成することができ、また化学的に不安定な高分子材料を用いた場合でも長期間にわたって脱のはがれを防止することができ、良好な性能を維持することができる。

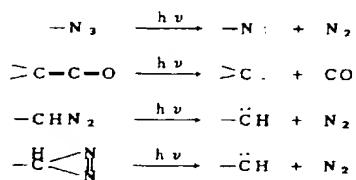
以下 本発明方法を更に詳細に説明する。

本発明においては、まず第1図(a)に示すよう  
に、シリコン基板1表面にソース、ドレイン領域  
2、3を形成し、更に例えばSiO<sub>2</sub>膜4及び  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜5を順次積層したゲート絶縁膜を形  
成する。次に、同図(b)に示すように、ゲート絶  
縁膜(この場合、上層のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜5)上に、  
末端に光活性基を有するシランカップリング剤6  
を結合させる。更に、同図(c)に示すように、未  
硬化の高分子材料(パルクでもよいし、溶液でも  
よい)を塗布した後、光活性基に光を照射するこ



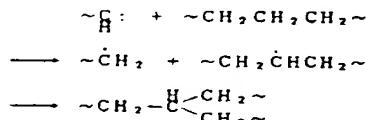
特開昭62-163959(4)

上記のようにして導入された、アジド(トリアジ:  $\sim N_3$ )、ケテン(ケトケテン又はアルドケテン:  $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ )、ジアゾ基( $\text{C}=\text{N}_2$ )等は、第1図(c)の工程で光の照射を受けることにより、それぞれ下記式に示すような光化学反応に従い、窒素、一酸化炭素等の生成を伴なってニトレン( $\sim \text{N}\cdot$ )やカルベン( $\text{C}\cdot$ )を生成する。



上記のようにして生成したニトレンは高活性反応中間体であり、通常の条件では非常に不安定なメチル基の炭素-水素(C-H)結合とさえ反応する。このニトレンと半電子構造のカルベンも同様に高い活性を示すことが知られている。

例えば、最も簡単なカルベンの1種であるメチ

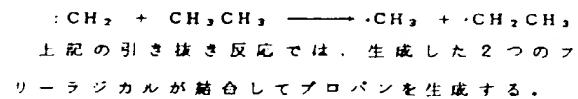


また、酵素センサを製造する場合には、更に通常の方法を用いて高分子膜7に酵素を固定化すればよい。

用いられる高分子材料としては、イオンセンサの場合にはポリ塩化ビニル(PVC)、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等を、酵素、免疫、微生物センサの場合にはポリアクリルアミド、アセチルセルロース等のセルロース系PVC、アミノ化アクリロニトリル、ポリアクリル酸等を挙げることができる。

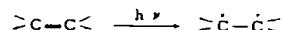
なお、上記のような作用を有する光活性基としては、上述した以外にも炭素-炭素二重結合( $\sim \text{C}=\text{C}\sim$ 、エノ)、炭素-酸素二重結合( $\sim \text{C}=\text{O}\sim$ 、ケトン又はアルデヒド)等半電子を行する二重結合や、非結合性電子対を有するエー

レン(:CH<sub>2</sub>)を例として説明すると、このメチレンは、二重結合への付加反応、C-H結合への挿入反応のほか、下記式で示すような水素の引き抜き反応をも起す。



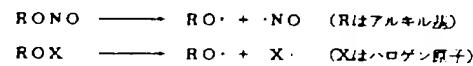
このような飽和炭化水素の水素の引き抜き及び2つのフリーラジカルの結合という一連の反応は、当然、ゲート絶縁膜に結合されたシランカップリング剤6末端の光活性基に光照射することにより生成した高活性反応中間体と、塗布された高分子材料の主鎖のポリメチレン鎖や側鎖との間でも生起する。したがって、下記式に示すように、高分子材料に官能基が存在しなくとも、ゲート絶縁膜と高分子材料とをシランカップリング剤6を介して強く結合させることができ、高度に架橋して硬化した高分子膜7を形成することができる。

テル結合( $\sim \text{C}-\text{O}-\text{C}\sim$ )も含まれる。例えば二重結合では、そのπ結合が光の作用によって解離し、下記式に従って反応中間体であるピラジカルが生成する。



そして、二重結合の炭素やその近接原子に電子供与基や電子吸引基を結合させることによって、光活性を高めることができる。また、ジフェニルケトン( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ )等の増感剤を配合することによって、二重結合やエーテル結合の光活性をより一層高めることができる。

更に、上記以外にフリーラジカルを生成する光反応としては、下記のようなものが知られている。



特開昭62-163959(5)

以上説明したように、ゲート絶縁膜に、末端に光活性基を有するシランカップリング剤を結合させ、末硬化の高分子材料を塗布した後、光照射することにより硬化した高分子膜を形成するという方法を用いて、従来よりもはるかに強い結合を形成することができ、また化学的に安定な高分子材料を用いた場合でも長期間にわたって膜のはがれを防止することができ、化学センサとしての良好な性能を維持することができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。なお、以下の実施例においては、いずれもP型シリコン基板表面にn+型ソース、ドレイン領域を形成し、更にシリコン基板上にSiO<sub>2</sub>膜及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を順次積層したゲート絶縁膜を形成したものを利用する。

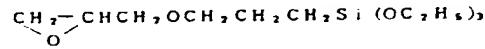
#### 実施例1

まず、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上にシランカップリング剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン  
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

つづいて、バリノマイシン及びフタル酸ジオクチル(DOP)を溶解したシリコーン樹脂(KB103RTV、信越シリコーン社製)と架橋剤(Catalyst 103)との混合物を塗布した。次いで、高圧水銀灯により光照射を行ない、硬化した高分子膜を形成した。

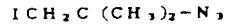
#### 実施例2

まず、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上にシランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン



を結合させてエポキシ基を導入した。次に、この末端のエポキシ基とアジ化ナトリウム(Na-Na<sup>+</sup>)とを水の存在下で反応させることにより、エポキシ基をアジ化した。つづいて、バリノマイシン及びアブビン酸ジオクチル(DOA)を含むオリゴスアレノのトルエン溶液を塗布した。次いで、高圧水銀灯により光照射を行ない、硬化した高分子膜を形成した。

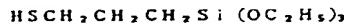
を結合させてアミノ基を導入した。次に、この末端のアミノ基と2-アジト1-ヨード2-メチルプロパン



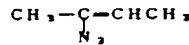
のヨードとを反応させることにより、アジドを導入した。つづいて、バリノマイシン及びアブビン酸ジオクチル(DOA)を含むオリゴスアレノのトルエン溶液を塗布した。次いで、高圧水銀灯により光照射を行ない、硬化した高分子膜を形成した。

#### 実施例2

まず、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上にシランカップリング剤として3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン



を結合させてメルカプト基を導入した。次に、この末端のメルカプト基と2-アジド2-ブテン



とを反応させることにより、アジドを導入した。

以上のようにして得られた実施例1～3の化学センサを使用したところ、長期間にわたって高分子膜のはがれを防止して化学センサとしての性能を維持することができ、従来よりも寿命が大幅に向上升ることが確認された。

#### (発明の効果)

以上詳述した如く本発明方法によれば、長期間にわたって高分子膜のはがれ等を防止することができ、良好な性能を維持することができる電界効果型半導体センサを製造できるものである。

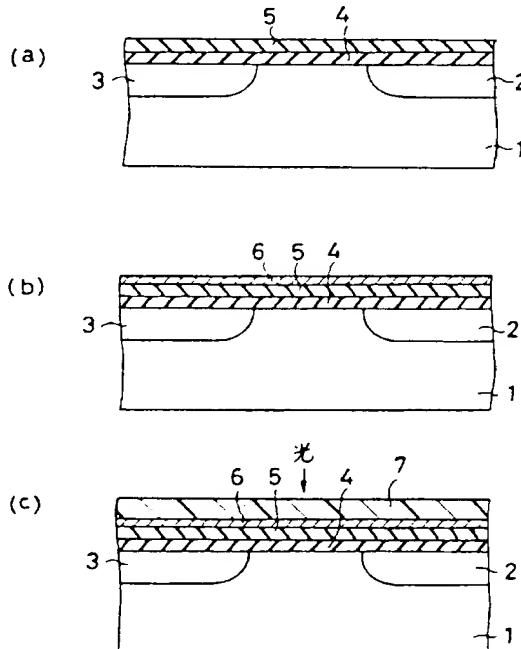
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～(c)は本発明方法の概要を示す断面図、第2図はISFETの基本構造を示す断面図である。

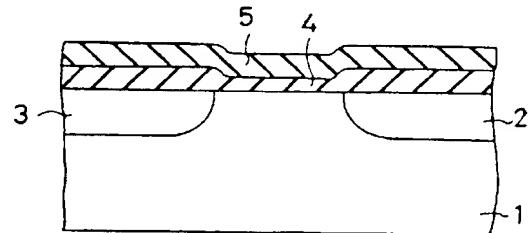
1…シリコン基板、2…ソース、ドレイン領域、4…SiO<sub>2</sub>膜、5…Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜、6…末端に光活性基を有するシランカップリング剤、7…高分子膜。

出願人代理人 井原士 井井一

特開昭62-163959(6)



第 1 回



第 2 四

第1頁の続き

発明者 渡辺伸之 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業  
株式会社内  
発明者 高橋福子 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業  
株式会社内

特開昭62-163959(7)

## 手 纸 初 正 雜

昭和61年 6月27日

特許廳長官 宇賀道郎謹

## I. 事件の表示

特願昭 61-5583号

## 2. 発明の名称

## 電界効果型半導体センサの製造方法

### 3. 治正をする者

## 発明との関係 特許出願人

オリソナス光学工業株式会社

4. 代 球 人

住所 東京都港区虎ノ門 1丁目26番 5号 第17森ビル  
〒 105 電話 03(502) 3181 (大代表)  
氏名 弁理士 塚 井 雄  
(8881) 司理士

5 . 自免補正

## 6. 補正の対象

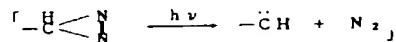
明 纪 古

## 7. 無正の内容

(1) 明細書第4頁第3行目に「低インピーダンスデバイス」とあるを、「低出力インピーダンスデバイス」と訂正する。

(2) 明細書第5頁第9行目に、「約60mA/  
pH」とあるを、「約60mV/pH」と訂正す  
る。

(3) 明細書第11頁第12行目に



とあるを削除する。

